

BEST AVAILABLE COPY

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 10-099806

(43) Date of publication of application : 21.04.1998

(51)Int.CI. B08B 7/00  
B01D 11/00  
H01L 21/304  
// C11D 7/50

(21) Application number : 09-199998

(71)Applicant : TEXAS INSTR INC <TI>

(22) Date of filing : 25.07.1997

(72)Inventor : DOUGLAS MONTE A  
TEMPLETON ALLEN C

(30)Priority

Priority number : 96 22811    Priority date : 25.07.1996    Priority country : US

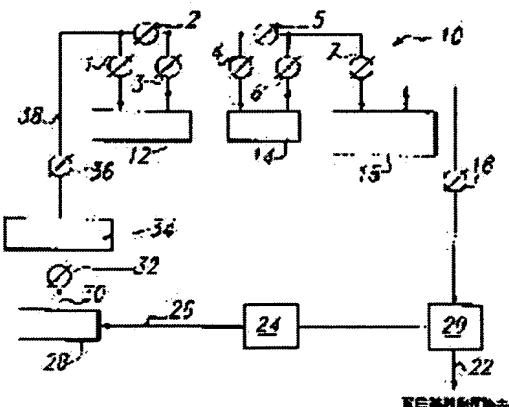
**(54) METHOD FOR REMOVING INORGANIC POLLUTANT BY CHEMICAL DERIVATION AND EXTRACTION**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable the effective removal of metallic pollutants from a semiconductor wafer by a method in which when inorganic pollutants are removed from the surface of a semiconductor substrate, the pollutants, after being converted by the reaction with a kind of converting agent, are removed by using slovating agent.

**SOLUTION:** When a semiconductor wafer in which inorganic pollutants exist is cleaned, the wafer is put into a container 16, supercritical fluid (SCF) is sent from a gas storage tank 28 to a storage tank 12 holding a modifying agent through a pressurizing apparatus 34 and a conduit 38, and SCF incorporated with the modifying agent is supplied to the container 16 in the tank 12.

Simultaneously with the modification of the pollutants on the wafer by the modifying agent, SCF is sent to the storage tank 14 holding a solvating agent through the conduit 38, and the SCF incorporated with the solvating agent is supplied to the container 16 in the tank 14. In



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

**Kind of final disposal of application other than**

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-99806

(43)公開日 平成10年(1998)4月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 B 08 B 7/00  
 B 01 D 11/00  
 H 01 L 21/304  
 // C 11 D 7/50

識別記号  
 3 4 1

F I  
 B 08 B 7/00  
 B 01 D 11/00  
 H 01 L 21/304 3 4 1 M  
 3 4 1 V  
 C 11 D 7/50

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-199998

(22)出願日 平成9年(1997)7月25日

(31)優先権主張番号 022811

(32)優先日 1996年7月25日

(33)優先権主張国 米国(US)

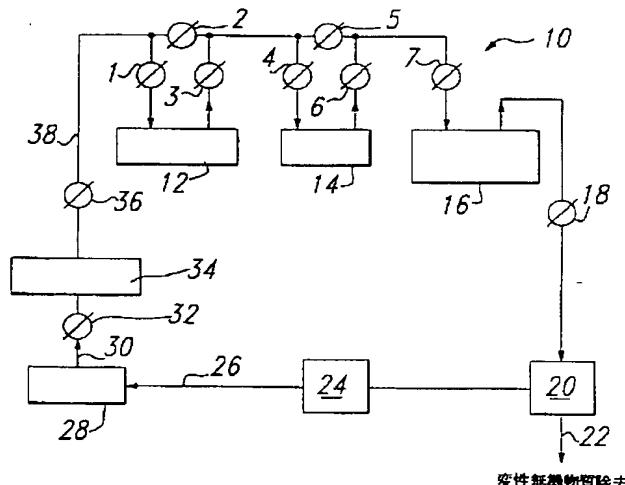
(71)出願人 590000879  
 テキサス インスツルメンツ インコーポ  
 レイテッド  
 アメリカ合衆国テキサス州ダラス、ノース  
 セントラルエクスプレスウェイ 13500  
 (72)発明者 モンテ エイ. ダグラス  
 アメリカ合衆国テキサス州コッペル、フー  
 ド ドライブ 627  
 (72)発明者 アレン シー. テンブルトン  
 アメリカ合衆国テキサス州プリンストン,  
 ヨークシャー ドライブ 201, ナンバー  
 5  
 (74)代理人 弁理士 浅村 眞 (外2名)

## (54)【発明の名称】 化学的誘導及び抽出による無機汚染物質の除去方法

## (57)【要約】

【課題】 半導体ウェーハから無機汚染物質、特に金属汚染物質を除去する方法を提供する。

【解決手段】 実質的に半導体基体の表面から無機汚染物質を除去する方法において、前記無機汚染物質を少なくとも一種類の転化剤と反応させ、それによって前記無機汚染物質を転化し、前記転化した無機汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけてそれを除去し、その際、前記溶媒剤が第一超臨界流体中に含有されており、前記転化した無機汚染物質が前記無機汚染物質よりも一層高度に前記溶媒剤に対し可溶性である、諸工程からなる無機汚染物質の除去方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的に半導体基体の表面から無機汚染物質を除去する方法において、

前記無機汚染物質を少なくとも一種類の転化剤と反応させ、それによって前記無機汚染物質を転化し、前記転化した無機汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけてそれを除去し、その際、前記溶媒剤が第一超臨界流体中に含有されており、前記転化した無機汚染物質が前記無機汚染物質よりも一層高度に前記溶媒剤に対し可溶性である、諸工程からなる無機汚染物質の除去方法。

【請求項2】 転化剤を、酸、塩基、キレート剤、リガンド剤、ハロゲン含有剤、及びそれらの組合せからなる群から選択する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 第一超臨界流体が超臨界CO<sub>2</sub>である、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 無機汚染物質が、基体上に自然に存在する酸化物の実質的に表面上に位置している、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 転化剤を第二超臨界流体に含有させる、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 第二超臨界流体が超臨界CO<sub>2</sub>である、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 無機汚染物質を少なくとも一種類の転化剤と反応させる工程と、前記転化した無機汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけることによりそれを除去する工程を同時にう、請求項1に記載の方法。

【請求項8】 溶媒剤を、極性ガス、非極性ガス、極性超臨界流体、非極性超臨界流体、極性物質、非極性物質、表面活性剤、清浄剤、両性物質又はキレート剤からなる群から選択する、請求項1に記載の方法。

【請求項9】 無機汚染物質が金属汚染物である、請求項1に記載の方法。

【請求項10】 実質的に半導体基体の表面から金属汚染物質を除去する方法において、

前記金属汚染物質を少なくとも一種類の転化剤と反応させ、それによって前記金属汚染物質を転化し、然も、前記転化剤が第一超臨界CO<sub>2</sub>流体中に含有されており、前記転化した金属汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけてそれを除去し、その際、前記溶媒剤が第二超臨界CO<sub>2</sub>流体中に含有されており、前記転化した金属汚染物質が前記金属汚染物質よりも一層高度に前記溶媒剤に対し可溶性である、諸工程からなる金属汚染物質の除去方法。

【請求項11】 金属汚染物質を少なくとも一種類の転化剤と反応させる工程と、前記転化した金属汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけることによりそれを除去する工程を同時にう、請求項10に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置製造及び処理に関し、特に半導体構造体の表面の無機汚染物質を除去することに関する。

## 【0002】

【従来の技術】例えば、集積回路及び液晶表示器の製造では、基体及び後の半導体層の汚染は多くの問題を起すので、出来るだけ少なくしておくべきである。そのような汚染の例は、残留粒子、有機物、及び金属である。更に、汚染物質は半導体層の表面上に位置していることがあり、或はそれらは半導体層と他の層（例えば、酸化物層）の間に位置することがある。典型的には、半導体装置の製造では湿式処理が用いられている。湿式清浄化法は、一連の粒子除去及び金属除去工程で、それらの間に濯ぎ工程を行い、最後に乾燥工程を行う工程からなる。乾燥はウェーハを回転し、ウェーハ上の液体を吹き飛ばすか、又はウェーハの表面で凝縮し、水と置き換わる高温イソプロピルアルコール蒸気の霧でウェーハを濯ぐことにより達成するのが典型的である。

【0003】この型の湿式清浄化法は、特に重大な欠点をもち、特にこの種の殆どの金属除去方法（典型的には、強酸性混合物を用いる方法）は、ウェーハの表面に

粒子を付加し、粒子除去工程（典型的には、塩基性／酸化剤混合物を用いることからなる）はウェーハの表面に金属を附加する。更に、殆どの湿式清浄化法は次の問題を起す欠点を有する：電子グレードの湿式化学物質を得るために費用がかかる；湿式清浄化法で用いられる苛性化学物質の廃棄に費用がかかる；液体表面張力のため、溝のような大きなアスペクト比を持つ形状物に対する湿式化学的清浄化を細部まで達成しにくい；全ての乾燥処理（半導体処理では一層頻繁に用いられる処理）との調和が欠如している。従って、金属除去工程に続き、粒子除去工程を行うと残留金属を与える結果になり、一方逆の方法は粒子を一層少なくする結果になるが、最終的濯ぎにより金属で汚染されるようになることがある。

【0004】超臨界流体（即ち、超臨界二酸化炭素）は、最近多くの注目を集めている。このことは、特にコーヒーのカフェイン除去及びリンネル／ファイン衣類のドライクリーニングを含めた分野で当てはまる。更に、半導体ウェーハから有機汚染物質を除去するのに超臨界CO<sub>2</sub>を用いることができる。International Journal of Environmentally Conscious Design & Manufacturing, Vol. 2, p. 83 (1993)（中程度から低い揮発性を持つ有機化合物を除去するのに超臨界二酸化炭素を適用するのが最も良いことを述べている）参照。しかし、超臨界CO<sub>2</sub>は、半導体ウェーハから無機汚染物質（即ち金属）を除去するのには効果的でないと一般に見做されている。

【0005】他の分野に関し、或るグループの研究者達は植物を超臨界CO<sub>2</sub>にかけ、キレート剤で金属を中和することにより植物から金属を除去する方法を発見し

た。エリザベスK. ウィルソン(Elizabeth K. Wilson)による「超臨界二酸化炭素により抽出した毒性金属」(Toxic Metals Extracted with Supercritical Carbon Dioxide), C & EN 27, April 15, (1996)、及び米国特許第5, 356, 538号明細書参照。しかし、この研究は、「非極性超臨界CO<sub>2</sub> それ自体は正に帶電した重金属イオンを溶媒和するのには殆ど役に立たない。しかし、金属を先ずキレート剤で中和するならばそれを溶媒和できること、更に溶解力はキレート剤がフッ素化されると劇的に増大することを研究者達は発見している。」と述べている(上記27)。しかし、この方法には幾つかの問題がある。第一に、非帶電金属を除去するのが難しい。第二に、非フッ素化キレート剤は高価である。第三に、フッ素化キレート剤の大量合成は費用がかかる。第四に、フッ素化及び非フッ素化キレート剤は極めて毒性が高く、精製及び廃棄に費用がかかる。第五に、フッ素化キレート剤により容易に溶媒和することができる金属の範囲が限られている。第六に、下の半導体基体中への非キレート化金属の拡散は、この文献の方法論を用いると、壊滅的になるであろう。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、半導体ウェーハから金属汚染物質を除去する方法を与えることである。本発明の他の目的は、半導体ウェーハから無機汚染物質を除去することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】要約すると、本発明の一つの態様は、イオン性及び中性の軽質及び重質無機(金属)物質を化学変性することに含まれる問題を解決し、これらのイオン性及び中性の軽質及び重質無機(金属)物質を従来の安価な高度に純粋な非毒性溶媒に曝すことにより可溶性にする方法にある。本発明のその方法は、本来ある酸化物(半導体基体の上に横たわる)の表面上の金属無機汚染物質を化学的に変える工程を含む。これは、非常に広い範囲の変性剤/化学物質を用いて達成するのが好ましく、超臨界流体(好ましくはCO<sub>2</sub>)に曝す前又は曝す間にその金属の変化が起きことがある。次に化学的に変化した金属を、超臨界CO<sub>2</sub>内に配合した慣用的溶媒に曝す。最後にその慣用的に溶媒和した化学変化金属を超臨界CO<sub>2</sub>媒体中に除去する。本発明の重要な特徴は、無機汚染物質が事前に化学変化を起こさないと超臨界CO<sub>2</sub>流体中に溶解せず、化学的に変化した無機汚染物質を、その化学的変化工程と同時に溶媒により除去することにある。

【0008】本発明の一つの態様は、実質的に半導体基体の表面から無機汚染物質を除去する方法において、前記無機汚染物質を少なくとも一種類の転化剤と反応させ、それによって前記無機汚染物質を転化し、前記転化した無機汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけて

それを除去し、その際、前記溶媒剤が第一超臨界流体(好ましくは超臨界CO<sub>2</sub>)中に含有されており、前記転化した無機汚染物質が前記無機汚染物質よりも一層高度に前記溶媒剤に対し可溶性である、諸工程からなる方法にある。転化剤は、酸、塩基、キレート剤、リガンド剤、ハロゲン含有剤、及びそれらの組合せからなる群から選択されるのが好ましい。無機汚染物質は、基体の上に横たわる本来の酸化物の実質的に表面に位置しており、それが金属汚染物質からなるのが好ましい。転化剤は、好ましくは超臨界CO<sub>2</sub>である第二超臨界流体中に含有させてもよい。無機汚染物質と少なくとも一種類の転化剤とを反応させる工程、及び転化した無機汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけることによりそれを除去する工程を同時に又は順次行なってもよい。好ましくは溶媒剤は、極性ガス、非極性ガス、極性超臨界流体、非極性超臨界流体、極性物質、非極性物質、表面活性剤、清浄剤、両性物質、又はキレート剤からなる群から選択される。

【0009】本発明の更に別の態様は、実質的に半導体基体の表面から金属汚染物質を除去する方法において、前記金属汚染物質を少なくとも一種類の転化剤と反応させ、それによって前記金属汚染物質を転化し、然も、前記転化剤が第一超臨界CO<sub>2</sub>流体中に含有されており、前記転化した金属汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけてそれを除去し、その際、前記溶媒剤が第二超臨界CO<sub>2</sub>流体中に含有されており、前記転化した金属汚染物質が前記金属汚染物質よりも一層高度に前記溶媒剤に対し可溶性である、諸工程からなる方法にある。金属汚染物質と少なくとも一種類の転化剤とを反応させる工程、及び転化した金属汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけることにより除去する工程を、同時に又は順次行なってもよい。

## 【0010】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の方法を実施するのに用いることができる処理装置を例示している。清浄にすべき試料(無機汚染物質が存在する半導体ウェーハ)を、容器16中に入れる。超臨界流体(好ましくはCO<sub>2</sub>ガス)をガス貯槽28から供給する。その貯槽はバルブ32を有する導管30により加圧装置34へ接続されており、その加圧装置はガスの圧力を約32°Cより高い温度で約70~75気圧より高い圧力へ増大し、超臨界流体を形成する。超臨界流体(SCF)は、バルブ36及び導管38を通り、固体、液体、又は気体の変性剤(一種又は多種)を保持する貯槽12へ送られる(バルブ1及び3が開き、バルブ2が閉じている場合)。可能な変性剤は後に列挙する。SCFを変性剤に通過させることによりその変性剤をSCFへ取り込む働きをさせる。変性剤が配合されたSCFは貯槽12を出て容器16に入る。SCF混合物及び無機汚染物が導入され、無機汚染物を変性させる結果になる。

【0011】変性剤による半導体試料上の無機汚染物の変性と同時に又はその後で、SCFはバルブ36及び導管38を通り、固体、液体、又は気体の溶媒剤を保持する貯槽14へ送られる。これはバルブ1、3、及び5を閉じ、バルブ2、4、及び6を開けることにより達成される。溶媒剤にSCFを通すことにより、溶媒剤をSCFへ取り込む働きをさせる。溶媒剤が配合されたSCFは貯槽14を出て室16に入る。SCF混合物及び変性した無機汚染物が導入され、それによって試料（好ましくは半導体ウェーハ）の表面から変性無機汚染物質を除去する結果になる。

【0012】変性された無機汚染物質及びCO<sub>2</sub>は取り出され、減圧バルブ18を通過し、無機汚染物質が容器20中で沈澱する。次にCO<sub>2</sub>ガスをポンプ24により導管26を通り貯槽28へ再循環する。無機汚染物質は、導管22を通って取り出すことができる。

【0013】本発明の一つの態様は、伝導性、半導体性、又は絶縁性層の頂部分子層から無機汚染物質（好ましくは金属）を除去する方法にある。「頂部物質層」は、一般にその層の頂部5を指し、その層は一般に酸化物（恐らく本来ある酸化物層）からなる。

【0014】一般に本発明のこの態様は、基体上に成長した自然に存在する酸化物の表面又は基体表面から金属を含めた無機汚染物質を、その無機物質を超臨界流体（好ましくは超臨界CO<sub>2</sub>）中の溶媒により後で除去するためにその溶媒に対する溶解度が一層高くなった別の物質へ化学転化することにより除去する方法にある。特に、この態様の方法は、好ましくは、無機汚染物質と転化剤とを反応させ、その転化した無機汚染物質生成物を溶媒（好ましくは完全に又は部分的にCO<sub>2</sub>のような超臨界流体内に含まれている溶媒）により除去する工程を含む、転化剤は酸（好ましくはKCN、HF、HCl、又はKI）、塩基（好ましくはNH<sub>4</sub>OH、KOH、又はNF<sub>3</sub>）、キレート及び（又は）リガンド剤（好まし

くはジβケトン）、又はハロゲン含有剤（好ましくはCO、NH<sub>3</sub>、NO、COS、NH<sub>4</sub>OH、水、又はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）でもよい。転化剤を、蒸気露出、プラズマ露出、又は超臨界流体（好ましくはCO<sub>2</sub>）中に転化剤を配合し、この併合物にウェーハを曝すことにより半導体ウェーハに導入してもよい。溶媒は極性ガス（好ましくはCO、COS、NO、NH<sub>3</sub>、又はNF<sub>3</sub>）、非極性ガス（好ましくはN<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、又はF<sub>2</sub>）、極性SCF（好ましくはNO<sub>2</sub>）、非極性SCF（好ましくはCO<sub>2</sub>）、極性物質（好ましくは水、エタノール、メタノール、アセトン、又はグリコール）、非極性物質（好ましくはテトラヒドロフラン、又はジメチルホルムアミド）、表面活性剤、清浄剤、両性物質（好ましくはデシル硫酸ナトリウム、第四級アンモニウム塩、又は陽イオン性、陰イオン性、非イオン性、又は両性イオン性表面活性剤）、又はキレート剤（好ましくはβ-ジケトシン、フッ素化又は非フッ素化クラウンエーテル）からなっていてもよい。

【0015】本発明の特別な態様をここに記載したが、それらは本発明の範囲を限定するものと解釈すべきではない。本発明の多くの態様が、本発明の方法論を見て当業者には明らかになるであろう。本発明の範囲は特許請求の範囲によってのみ限定されるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の態様に従う試料清浄化方法の概略的系統図である。

#### 【符号の説明】

1 2	変性剤貯槽
1 4	溶媒剤貯槽
1 6	清浄化用容器
2 4	ポンプ
2 8	ガス貯槽
3 4	超臨界流体加圧装置

【図1】

